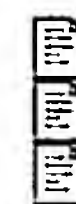


**Basic azo dyes.**

**Publication number:** EP0159549  
**Publication date:** 1985-10-30  
**Inventor:** COLBERG HORST DR  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- international: **C09B44/06; C09B44/00; (IPC1-7): C09B44/06**  
- european: C09B44/06  
**Application number:** EP19850103384 19850322  
**Priority number(s):** DE19843413022 19840406

**Also published as:**

US4652632 (A1)  
JP60229954 (A)  
DE3413022 (A1)  
EP0159549 (B1)

**Cited documents:**

DE2050246  
US2219280  
FR1169603

**Report a data error here**

Abstract not available for EP0159549

Abstract of corresponding document: **US4652632**

Naphtholazo benzoylalkylene amines and salts thereof which are useful as dyes for acid-modified fibers, leather and paper, and which are represented by the formula wherein n is 0 or 1, A is an anion, R is C2- to C4-alkylene R1 and R2 independently of one another are C1- to C4-alkyl, methoxyethyl, cyclohexyl, and R1 and R2 together are +TR and R3 is methyl, ethyl or hydroxyethyl.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑫

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85103384.5

⑤ Int. Cl.: **C 09 B 44/06**

⑱ Anmeldetag: 22.03.85

③ Priorität: 06.04.84 DE 3413022

⑦ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

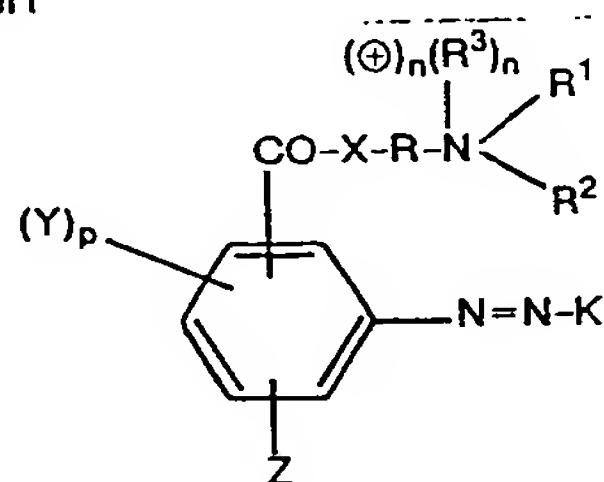
④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.10.85  
Patentblatt 85/44

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI**

⑦ Erfinder: **Colberg, Horst, Dr., Tilsiter Strasse 9,**  
**D-6707 Schifferstadt (DE)**

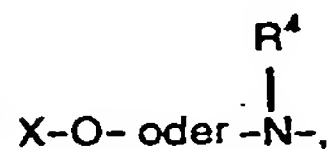
⑤ **Basische Azofarbstoffe.**

⑦ Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



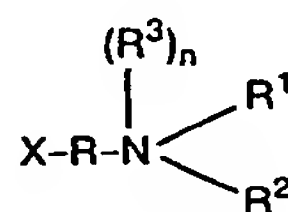
$(A^{\ominus})_m$

in der  
Y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,  
Z Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfonsäureester oder gegebenenfalls substituiertes Sulfamoyl,



R gegebenenfalls durch Sauerstoff oder

$R^5$   
 $|$   
 $-N-$  unterbrochenes Alkyl,  $m$  die Zahlen 1 oder 2,  $n$  die Zahlen 0 oder 1,  $p$  die Zahlen 1 oder 2,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit dem Stickstoff einen Heterocyclus,  $R^3$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,  $K$  der Rest einer Kupplungskomponente der Naphtholreihe und  $A^{\ominus}$  ein Anion sind, wobei  $R^4$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl und  $R^5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl sind und der Rest



auch einen gegebenenfalls substituierten Piperazinrest bedeutet.

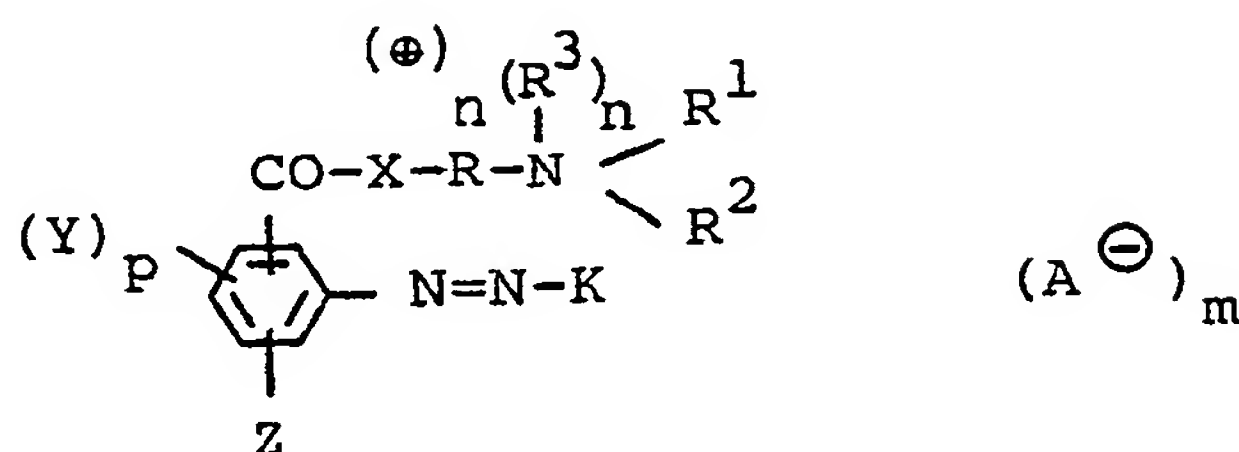
Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Färben sauer modifizierter Fasern, von Leder oder Papier.

BASF Aktiengesellschaft

O.2.0050/37054

Basische Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

Y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,

Z Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfonsäureester oder gegebenenfalls substituiertes Sulfamoyl,

X -O- oder  $\text{---} \text{N}^{\text{R}^4} \text{---}$ ,

R gegebenenfalls durch Sauerstoff oder  $\text{---} \text{N}^{\text{R}^5} \text{---}$  unterbrochenes Alkylen,

m die Zahlen 1 oder 2,

n die Zahlen 0 oder 1,

p die Zahlen 1 oder 2,

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl oder

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammen mit dem Stickstoff einen Heterocyclus,

$\text{R}^3$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

K der Rest einer Kupplungskomponente der Naphtholreihe

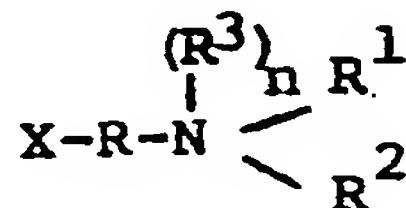
und

$\text{A}^\ominus$  ein Anion sind, wobei

$\text{R}^4$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl und

$\text{R}^5$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl sind und der Rest

Bg/P



auch einen gegebenenfalls substituierten

Piperazinrest bedeutet.

5

Einzelne Reste Z sind neben den bereits genannten z. B.  
 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$ ,  
 $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ,

10  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ ,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ,

$\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  
 $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  
 $\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder  
 $\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

15

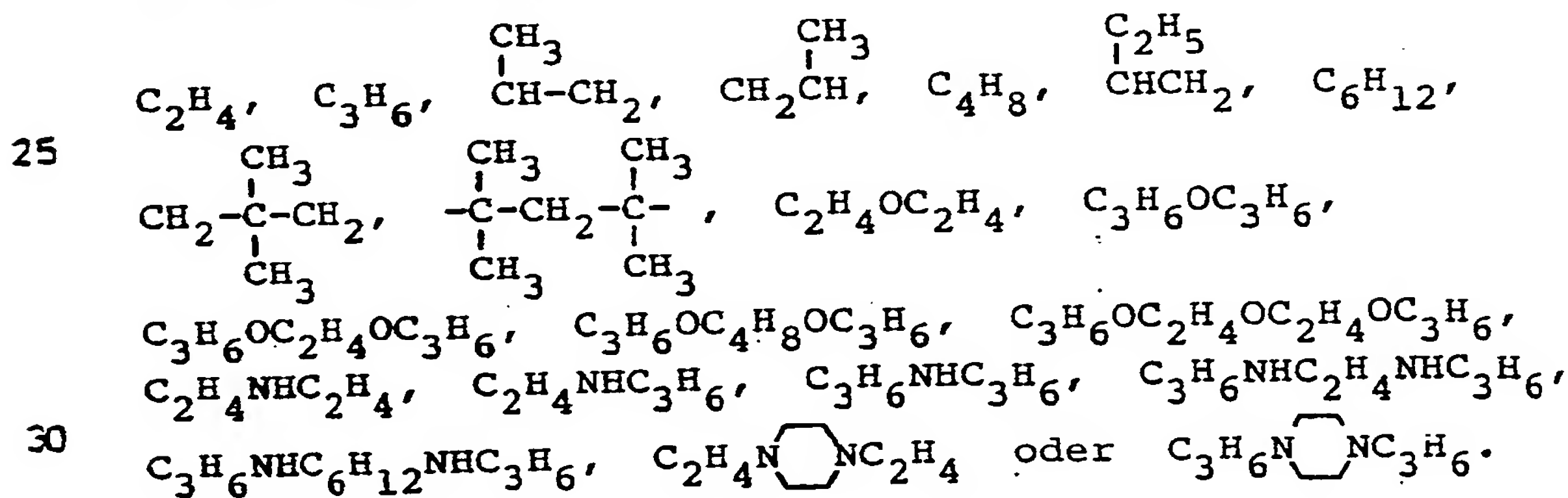
Für Z sind Wasserstoff, Chlor oder Brom besonders bevorzugt.

Gegebenenfalls substituierte Alkylenreste R haben z. B.

20

2 bis 10 C-Atome, bevorzugt sind  $\text{C}_2$ - oder  $\text{C}_3$ -Reste.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:



35

Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  haben in der Regel 1 bis 14 C-Atome und können z. B. durch N-Cycloalkylamino, N,N-Di- $C_1$ - bis - $C_5$ -alkylamino, Hydroxy oder  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy substituiert sein. Ferner sind Allyl, Methallyl oder  $C_5$ - bis  $C_8$ - Cycloalkyl zu erwähnen.

Im einzelnen seien beispielsweise neben den bereits aufgeführten folgende Reste genannt:

Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Amyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl, N,N-Dimethylaminoethyl, N,N-Diethylaminoethyl, N,N-Dipropylaminoethyl, N,N-Dibutylaminoethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl, 3-(N,N-Diethylamino)-propyl, 3-(N,N-Dipropylamino)-propyl oder 3-(N,N-Dibutylamino)-propyl, N-Cyclohexylaminoethyl, 3-(N-Cyclohexylamino)-propyl, 3-(N-Cyclooctylamino)-propyl, N-Methyl-N-cyclohexylaminoethyl, 3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-propyl, Benzyl, Phenethyl, Phenyl oder Toly1.

$R^1$  und  $R^2$  können zusammen mit dem Stickstoff z. B. die Reste folgender Heterocyclen bilden:

Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, das am Stickstoff durch Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, sec.-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 3-Aminopropyl substituiert sein kann, Imidazol, das in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann oder N-3-( $C_1$ - bis  $C_{12}$ )-Alkyl- oder Vinyl-imidazol, das in 2- und/oder 4-Stellung noch durch Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann.

0159549

0159549

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/37054

Der Rest  $\begin{matrix} (R^3)_n \\ | \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^1 \quad R^2 \end{matrix}$  kann auch eine Gruppe der Formel



5

Für  $R^3$  kommen daneben z. B.  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_2$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, n- oder i-Amyl, n- oder i-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Benzyl,  $CH_2CH_2(OH)CH_2Cl$  oder  $CH_2CH(OH)CH_2OH$  in Betracht.

10

Vorzugsweise steht  $R^3$  für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl oder Benzyl.

15

Für  $R^3$  sind Methyl, Ethyl,  $C_2$ - und  $C_3$ -Hydroxyalkyl besonders bevorzugt.

20

Für  $R^4$  sind vorzugsweise  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  und  $C_2H_4OH$  zu nennen.

Als Kupplungskomponenten K sind  $\alpha$ -Naphthol, Naphthalindiole, Chlornaphthole, Alkylnaphthole und insbesondere  $\beta$ -Naphthol zu nennen.

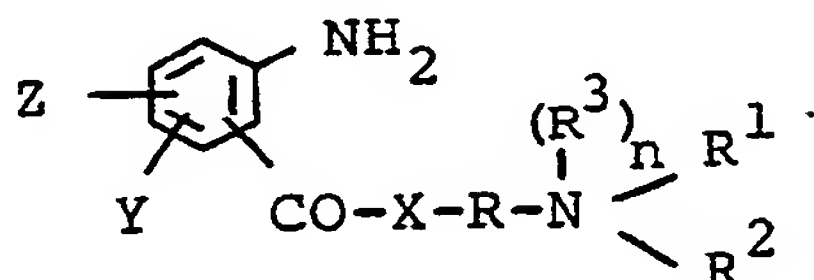
25

Anionen  $A^\ominus$  sind z.B.: Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Tetrachlorozinkat, Aminosulfonat, Methylsulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Formiat, Acetat, Hydroxyacetat, Aminoacetat, Methoxyacetat, Propionat, Lactat, Maleinat, Malonat, Citrat, Benzoat, Phthalat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Oleat oder Dodecylbenzolsulfonat.

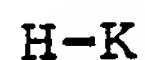
30

35

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man  
z. B. Amine der Formel



diazotieren und mit einer Kupplungskomponente der Formel

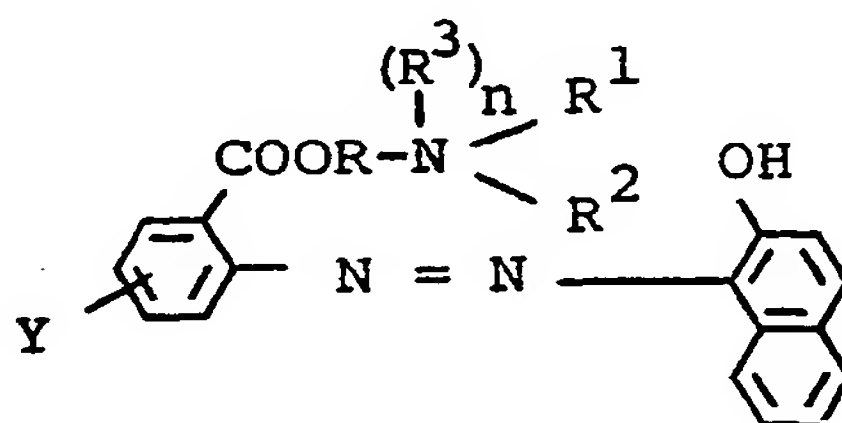


umsetzen.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen ent-  
nommen werden.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von  
sauer modifizierten Fasern wie Polyacrylnitril oder Poly-  
estern, Leder und insbesondere Papier. Auch läßt sich insbe-  
sondere Papier mit Druckfarben bedrucken, die wäßrige  
Lösungen von Säureadditionssalzen von I enthalten. In Form  
der Basen oder Salze mit längerkettigen Carbon- oder Sulfon-  
säuren wie Ölsäure oder Dodecylbenzolsulfosäure kommen sie  
auch z.B. für Kugelschreiberpasten, als Solventfarbstoffe oder  
für nicht wäßrige Druckfarben in Betracht. Mit entsprechenden  
Anionen sind die Farbstoffe als Säureadditionssalze auch  
leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln löslich, so  
daß sie sich zur Herstellung von flüssigen Konzentraten eignen.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I a









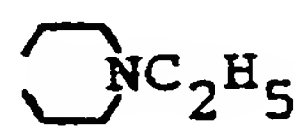

in der R bis R<sup>3</sup> und Y die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt für Y sind dabei Wasserstoff und Nitro und für R C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

5

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,

n-, i-, sec.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, , , ,

, ,  oder Cyclohexyl und

10

R<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH.

15 In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

20

25

30

35

Beispiel 1

Herstellung der Diazokomponente: Zu 326 Teilen Isatosäure-anhydrid in 1000 Teilen Dioxan tropft man bei 60 °C

5 187 Teile Dimethylamino-ethanol zu. Man rührt 1 Stunde nach, engt im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert im Feinvakuum. Bei 160 °C/0,1 Torr gehen 402 Teile Anthranilsäure-2'-dimethylaminoethylester über.

10 23,6 Teile Anthranilsäure-2'-dimethylaminoethylester werden in einem Gemisch aus 125 Teilen Wasser, 125 Teilen Eisessig und 50 Teilen konz. Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen auf 5 °C mit 34,5 Tl.einer 23 %igen wäßrigen Lösung von Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nach drei Stunden

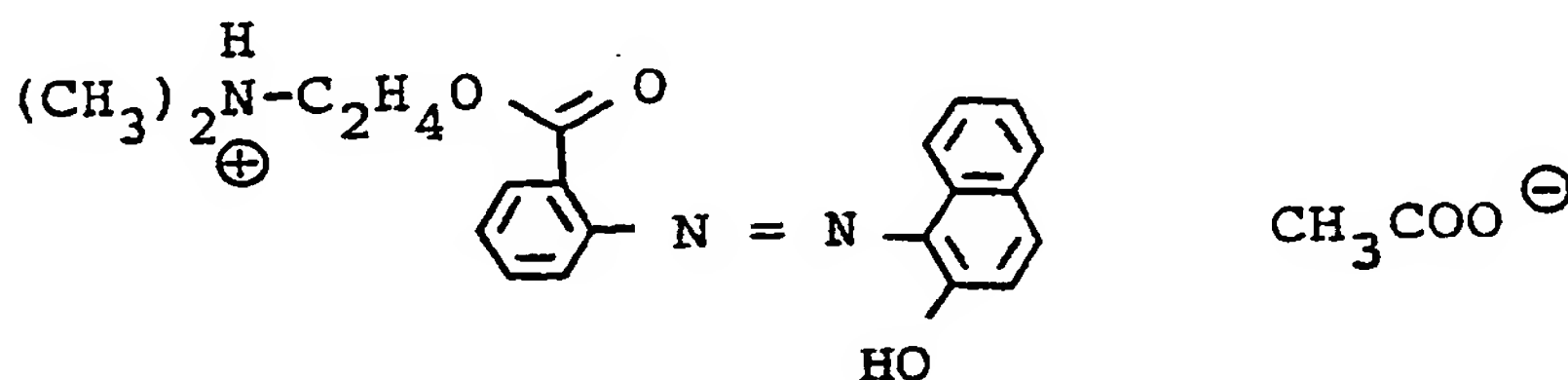
15 wird überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

14,4 Teile 2-Naphthol werden in 50 Teilen 2 N-Natronlauge und 150 Teilen Wasser warm gelöst und bei Raumtemperatur

20 zur Diazoniumsalzlösung gegeben. Zur Kupplung wird mit Ammoniakwasser pH = 4 eingestellt. Nach dem Rühren über Nacht wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und gut abgepreßt. Nach der Trocknung im Wärmeschränk erhält man

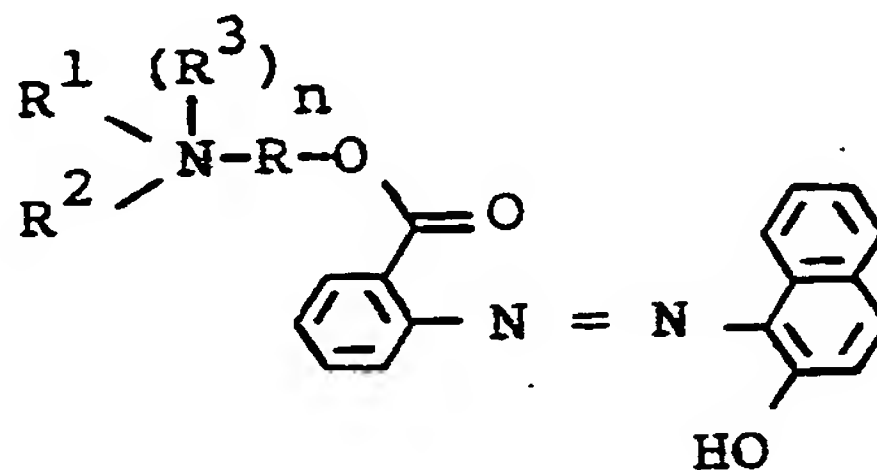
25 21 Teile hellrotes Pulver. Der Farbstoff läßt sich mit Eisessig und Wasser zu einer stabilen 20 %igen Flüssigeinstellung auflösen. Er färbt Papierstoff brillant orange. Das Abwasser ist nur schwach gefärbt. Die gefärbten Papiere lassen sich durch Hydrosulfit bleichen. Die Verbindung entspricht der Formel

30



35

Analog dem beschriebenen Verfahren lassen sich weitere Farbstoffe herstellen, die im Farbton und der Affinität zu Papierstoff weitgehend dem Beispiel 1 entsprechen.



Beispiel Nr.	$-R-NR^1R^2$
2	$-C_2H_4N(CH_3)_2$
3	$-C_2H_4N(C_2H_5)_2$
4	$-C_2H_4N(C_3H_7)_2$
5	$-C_2H_4N(CH(CH_3)_2)_2$
6	$-C_2H_4N(C_4H_9)_2$
7	$-C_2H_4N(CH_2CH(CH_3)_2)_2$
8	$-C_2H_4N(CH(CH_3)C_2H_5)_2$
9	$-C_2H_4NHCH_3$
10	$-C_2H_4NHC_2H_5$
11	$-C_2H_4N(CH_2)_5$
12	$-C_2H_4N(CH_2)_6$
13	$-C_2H_4N(CH_2)_4O$


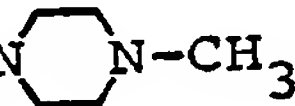
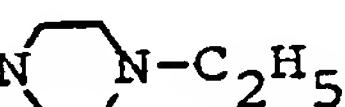
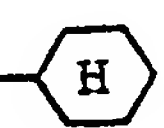

1122-0000

0159549

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

O.Z. 0050/37054

Beispiel		$-R-NR^1R^2$
5	14	$-C_2H_4N$ 
	15	$-C_2H_4N$  $-CH_3$
	16	$-C_2H_4N$  $-C_2H_5$
	17	$-C_2H_4NH$ 
	18	$-C_2H_4N$ 
15	19	$-C_2H_4N(C_2H_4OCH_3)_2$
	20	$-C_2H_4N(C_2H_4OC_2H_5)_2$
	21	$-CH-CH_2-N(CH_3)_2$ $ $ $CH_3$
20	22	$-CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$ $ $ $CH_3$
	23	$-CH-CH_2-N(C_3H_7)_2$ $ $ $CH_3$
	24	$-CH-CH_2-N(CH-CH_3)_2$ $  \qquad \qquad  $ $CH_3 \qquad \qquad CH_3$
25	25	$-CH-CH_2-N(C_4H_9)_2$ $ $ $CH_3$
	26	$-CH-CH_2-N(CH_2-CH-CH_3)_2$ $  \qquad \qquad  $ $CH_3 \qquad \qquad CH_3$
30	27	$-CH-CH_2-N(CHCH_2CH_2)_2$ $  \qquad \qquad  $ $CH_3 \qquad \qquad CH_3$
	28	$-CH-CH_2NHCH_3$ $ $ $CH_3$

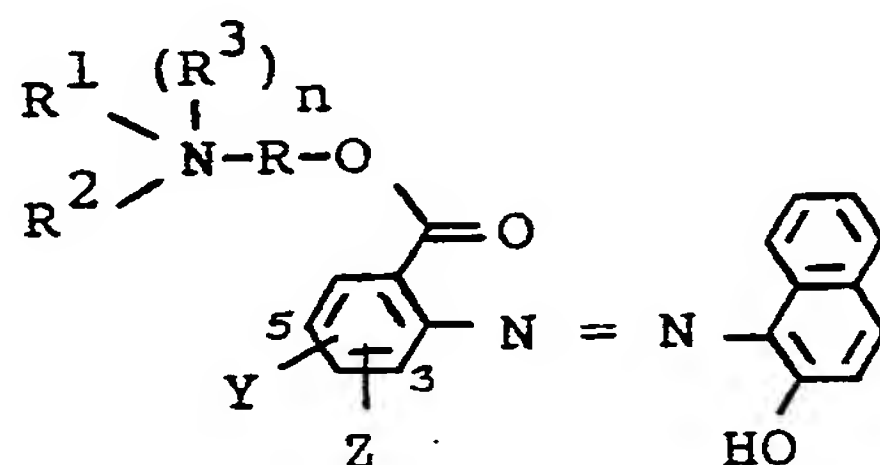
Beispiel Nr.	-R-NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup>
5	29 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-NHC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	30 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
10	31 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	32 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{ c } \hline \text{NCH}_3 \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
15	33 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{ c } \hline \text{NC}_2\text{H}_5 \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	34 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-NH} \begin{array}{ c } \hline \text{H} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
20	35 $\begin{array}{c} \text{-CHCH}_2\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{N} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	36 $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
25	37 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	38 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	39 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$
30	40 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array}$
	41 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{N-CH}_3 \\ \hline \end{array}$
35	42 $\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Beispiel Nr.	-R-NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup>
5	43 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	44 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)_2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
10	45 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	46 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
15	47 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NCH}_3 \\ \hline \end{array} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	48 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
20	49 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	50 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$
	51 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$
25	52 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array}$
	53 $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NCH}_3 \\ \hline \end{array}$

30

35

Analog Beispiel 1 lassen sich aus den entsprechenden halogenierten bzw. sulfochlorierten Derivaten des Isatosäureanhydrids weitere Farbstoffe herstellen, die Papier brillant orange färben.

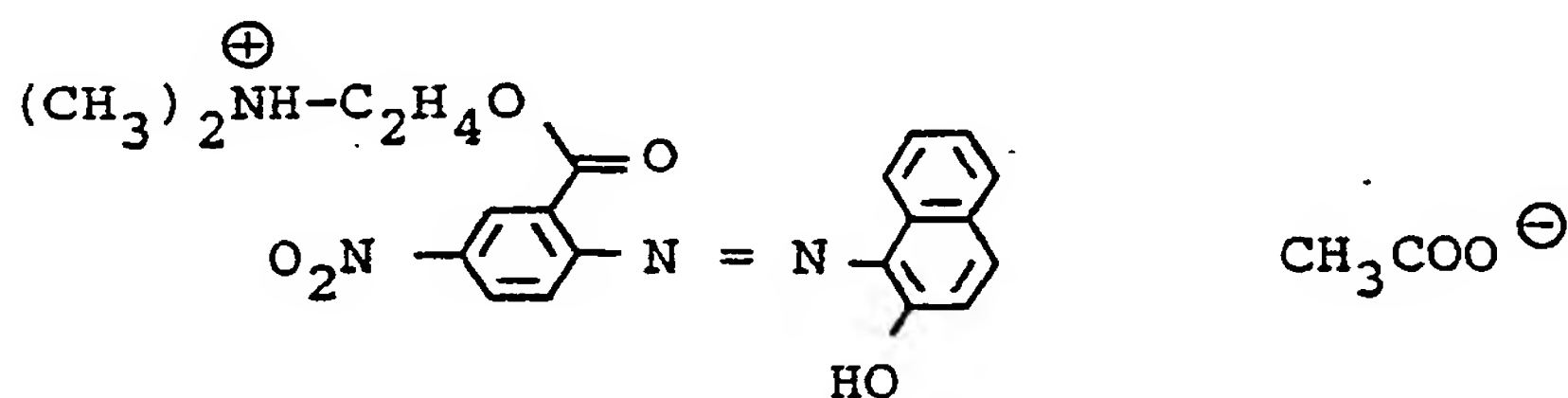


Bsp. Nr.	$\begin{array}{c} (R^3)_n \\   \\ \text{COOR}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^1 \quad R^2 \end{array}$	Y	Z
54	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Cl	H
55	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}$ (morpholine ring)	5-Cl	H
56	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Br	H
57	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}$ (morpholine ring)	5-Br	H
58	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3-Cl	5-Br
59	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Br	3-Cl
60.	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	5-SO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Beispiel 61

Diazokomponente: 187,2 Teile 5-Nitroisatosäureanhydrid  
werden bei 60 °C in ein Gemisch aus 600 Teilen Dioxan und  
85 Teilen N,N-Dimethylethanolamin eingetragen. Nach Ende  
der Gasentwicklung kühlt man auf Raumtemperatur ab, fil-  
triert und rührt das Filtrat in viel Wasser ein. Der  
Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute  
beträgt 125 Teile. Nach Umkristallisation aus wäßrigem  
Ethanol ergibt die Elementaranalyse in Prozent  
 $C_{11}H_{15}O_4N_3$  ber. C 52,2 H 6,0 O 25,3 N 16,6  
gef. C 51,6 H 5,6 O 26,5 N 16,3  
Das Diazotierungsäquivalent beträgt 261 g/val (theor.  
253 g/val).

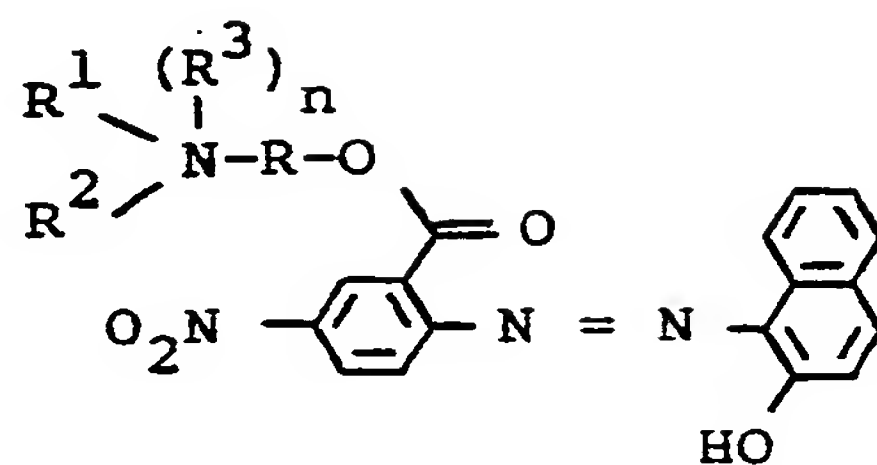
Diazotierung und Kupplung auf  $\beta$ -Naphthol analog Beispiel 1  
ergibt einen Farbstoff, der aus wäßrig-essigsaurer Lösung  
Papierstoff rot anfärbt. In saurer Lösung entspricht die  
Verbindung der Formel



Die nachfolgenden roten Farbstoffe lassen sich analog Bei-  
spiel 61 unter Verwendung anderer Aminoalkohole herstel-  
len.



5



10

Beispiel Nr.	$\begin{array}{c} (\text{R}^3)_n \quad \text{R}^1 \\   \quad \diagup \\ \text{COORN} \quad \text{R}^2 \end{array}$
62	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
63	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
64	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$

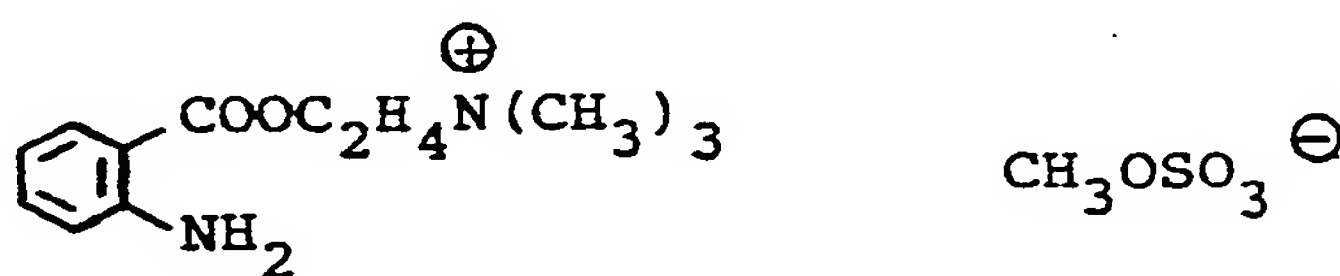
15

# 20 Beispiel 65

25

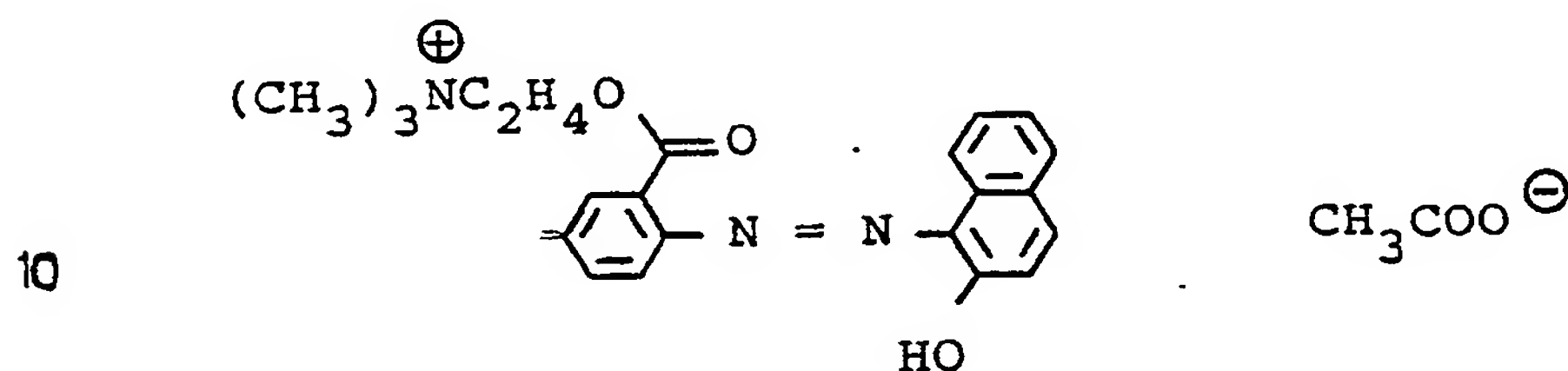
Herstellung der Diazokomponente: Nach Beispiel 1 hergestellte Diazokomponente wird destilliert. 21 Teile werden in 100 Teilen Toluol tropfenweise bei 60 °C mit 13 g Dimethylsulfat versetzt. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur nach, kühlt auf Raumtemperatur und saugt den Niederschlag ab. Nach Trocknung beträgt das Diazotierungsäquivalent 355 g/val (Theorie 334 g/val. Die Verbindung entspricht der Formel

30



35

- 5 Nach Diazotierung und Kupplung analog Beispiel 1 stellt man mit Natronlauge alkalisch, dekantiert die wäßrige Phase vom schmierigen Farbstoff und löst in wäßrigem Eisessig. Der Farbstoff färbt Papierstoff brillant orange bei mäßiger Abwasseranfärbung und entspricht nun der Formel



#### Beispiel 66

- 15 Einer Suspension von 50 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff von ca. 30° SR in 2000 Teilen Wasser bei pH 7 werden 2 Teile einer 10-proz. essigsauren Lösung des Farbstoffs aus Beispiel 1 zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei 20 bis 25°C gerührt und dann mit Wasser auf 0,2 % Feststoffgehalt
- 20 verdünnt. Mit dieser Suspension werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter hergestellt und die Blätter 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Man erhält orange gefärbte Blätter. Das Abwasser ist mäßig gefärbt, die Ausblutechtheit gegen Wasser, wäßrige Sodalösung und Essigsäure gut. Verwendet man
- 25 statt gebleichtem Zellstoff holzhaltigen Zellstoff, so ist das Abwasser nur noch schwach gefärbt bei guten bis sehr guten Ausblutechtheiten.

- 30 Verwendung der Farbstoffe aus Beispiel 2 bis 65 erbringt ähnlich gute Färbeergebnisse.

Beispiel 67

In eine gerührte Suspension aus 100 Teilen eines Gemisches von 70 % gebleichtem Kiefernulfatzellstoff und 30 % gebleichtem Birkensulfatzellstoff mit ca. 30° SR im Gesamtstoff in 2000 Teilen Wasser werden 1,0 Teile des Vermahlungsproduktes aus 90 % Farbstoff nach Beispiel 1 und 10 % Amidosulfonsäure eingestreut und 10 Minuten verrührt. Nach Verdünnung mit Wasser auf 0,2 % Feststoffgehalt werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter hergestellt und die Blätter 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Man erhält gleichmäßig orange gefärbte Blätter mit guter Ausblutechtheit gegen Wasser.

Verwendung von Vermahlungsprodukten der Farbstoffe aus Beispiel 2 bis 65 mit Amidosulfonsäure erbringt ähnlich gute Färbeergebnisse.

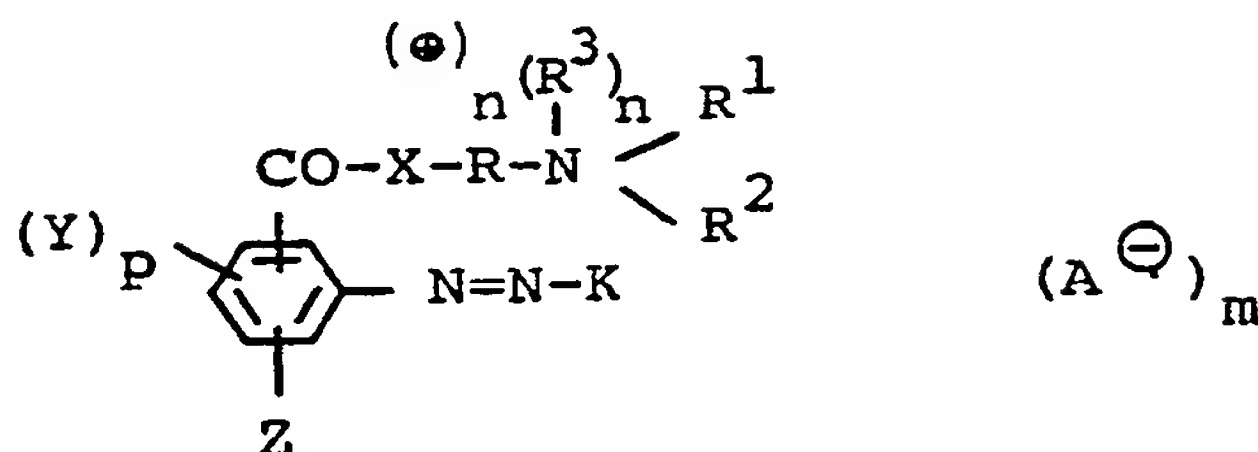
Beispiel 68

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40 bis 50°C durch eine Farbstofflösung gezogen, die sich zusammensetzt aus 0,5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 1, 0,5 Teilen Stärke, 3 Teilen Essigsäure und 96 Teilen Wasser. Die überschüssige Farbstofflösung wird zwischen zwei Walzen abgepreßt. Die getrocknete Papierbahn ist orange gefärbt.

30

35

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,

15

X -0- oder -N-

20

$n$  die Zahlen 0 oder 1,

 $R^1$  und  $R^2$  unabhängig von

25

$R^3$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

und

30

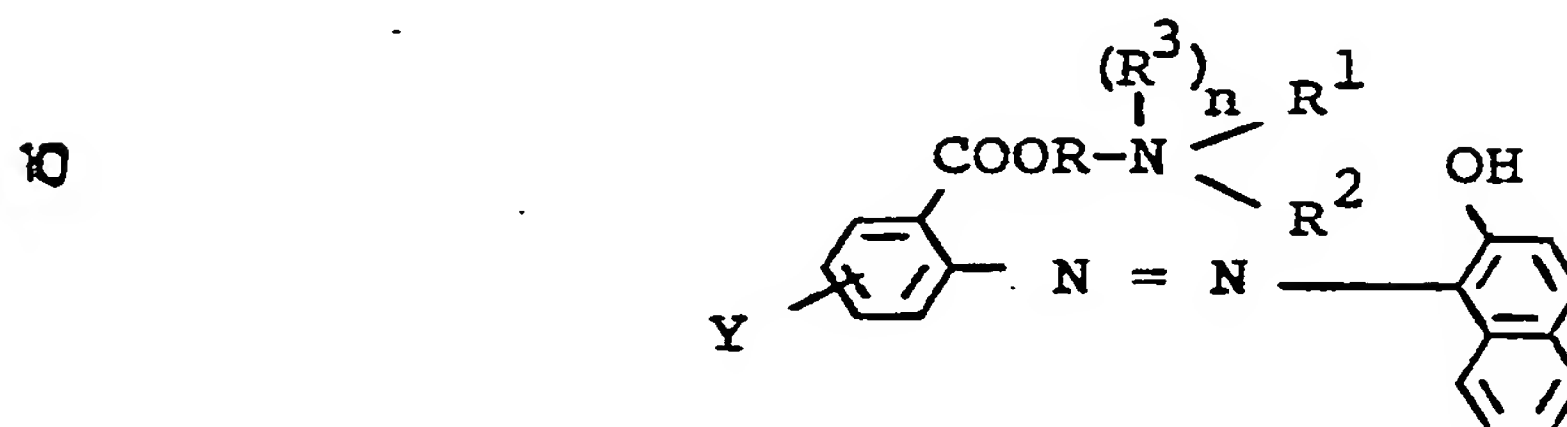
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl sind und der Rest

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl sind und der Rest



5 Piperazinrest bedeutet.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



15 in der R bis  $\text{R}^3$  und Y die angegebene Bedeutung haben.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum  
Färben und/oder Bedrucken sauer modifizierter Fasern,  
von Leder, Papier oder Karton.

20

4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 in Tinten  
oder Druckfarben.

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0159549

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 3384

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-2 050 246 (GAF CORP.) * Patentansprüche 1-9; Seite 5, Zeile 15; Beispiele 5,6,28,29 *	1	C 09 B 44/06
X	US-A-2 219 280 (GROENACHER & SALLMANN) * Patentansprüche 1,7,18; Beispiele 1,7; Seite 3, linke Spalte, Zeile 72 - rechte Spalte, Zeile 6 *	1,3	
X	FR-A-1 169 603 (BAYER) * Seite 3, no. 11,13 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-06-1985	Prüfer GINESTET M.E.J.
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503, 03/82